NORGE

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningsskrift nr. 120578

Int. Cl. C 01 g 31/00 Kl. 12n-31/00

Patentsøknad nr. 170.234 Inngitt 23.X 1967
Løpedag -
Søknaden alment tilgjengelig fra 7.VIII 1968
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 9.XI 1970
Prioritet begjært fra: 6.II-67 Østerrike, nr. A 1120/67

Treibacher Chemische Werke Aktiengesellschaft,
9330 Treibach, Kärnten, Østerrike.

Oppfinnere: Otto Smetana, Treibach Nr. 32 og
Leo Hafner, Treibach Nr. 29,
begge: Kärnten, Østerrike.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved fremstilling av alkalifattig polyvanadat.

Ved surgjöring av en alkalivanadatopplösning utfelles et alkalipolyvanadat som ved oppvarmning går over til alkaliholdig vanadiumpentoxyd. I mange tilfeller virker dette alkaliinnhold forstyrrende, men det kan nedsettes ved hjelp av flere rensemetoder. Rensningen skjer så og si alltid ved utfelling av ammoniumvanadat som lett kan utvinnes i alkalifattig tilstand. Denne fremgangsmåte er omstendelig og krever stor arbeids- og materialinnsats. Ved andre rensemetoder utfelles et alkalifattigere polyvanadat under visse betingelser. Ifölge US patent nr. 3.087.786 skal f.eks. et alkalirikt polyvanadat, en såkalt "Red Cake", opplöses i ammoniakk og derpå gjenutfelles med mineralsyrer. Ved å gjenta denne fremgangsmåte ble det oppnådd et alkalifattig produkt. Denne fremgangsmåte er imidlertid neppe mindre omstendelig enn ammoniumvanadatprosessen, og omkostningene er også

her meget höye.

Det er blitt foreslått å minske polyvanadatets alkaliinnhold ved å röre det sammen med en ammoniumsaltopplösning hvorved alkalionene i polyvanadatet utveksles med ammoniumioner. Ved oppvarmning av bunnfallet drives NH_3 og vann av, og det blir igjen et alkalifattigere vanadiumpentoxyd. Denne fremgangsmåte er også beskrevet i US patent nr. 3.087.786 hvor behandling av "Red Cake" med en 70°C varm ammoniumkloridopplösning blir beskrevet. Denne ble etter en innvirkningstid av 15 minutter frafiltrert, og bunnfallet ble vasket. Til tross for en to ganger gjentatt behandling hver gang med ny ammoniumkloridopplösning som samlet inneholdt tre ganger så mye ammoniumklorid som den stökiometrisk nödvendige mengde, inneholdt sluttproduktet fremdeles mer enn 3 % alkalioxyd. Da rent vanadiumpentoxyd av handelskvalitet bare får inneholde noen tiendels prosent alkalioxyd, var det oppnådde produkt langt fra rent nok.

Det er også blitt foreslått å anvende jernsalter for utveksling av alkaliinnholdet i polyvanadat, men dette forslag har ikke fått noen praktisk betydning.

Det har nu vist seg at ioneutvekslingsmetoden alltid har gitt dårlig resultat dersom den ble anvendt i forbindelse med den utfellingsform av polyvanadat som ved de for tiden benyttede fremgangsmåter nesten alltid oppstår og som i det etterfölgende vil bli betegnet som "lett" polyvanadat. Dette dannes alltid ved utfelling ved pH over 2 som velges med hensikt da vanadiumet ved denne pH nærmest utfelles kvantitativt, mens ved en pH under 2,0 merkbare mengder forblir i opplösning. "Lett" polyvanadat felles også ut ved pH-verdier under 1,2 såvel som ved alle andre betingelser ved hvilke polyvanadat overhodet kan bli utfelt, dersom det under fellingen allerede er "lett" polyvanadat tilstede eller dette blir tilsatt. Ved utfelling ved pH over 2,0 inneholder det ved 110°C törrede bunnfall mellom 7 og 13 % og til og med ennu mer alkali mens alkaliandelen ved utfelling ved pH under 1,2 er mindre enn 6 %. Fuktighetsinnholdet til det på filteret törravsugede polyvanadat og som bestemmes som vekttap ved törring ved 110°C, er större enn 60 % og som regel större enn 65 %. Sedimenteringsvolumet (S.V.), dvs. volumet av en polyvanadatsuspensjon i en 0,1 n NaCl-opplösning etter en times henstand, er större enn 8 og som regel större enn 15 cm^3/g for et ved 110°C törket materiale. Som bunnfall er polyvanadat voluminöst og flakete, og det setter seg langsomt av, er vanskelig å vaske ut og lett peptiserbart.

Den meget trege og ufullstendig forlöpende utveksling av alkali-

innholdet i et "lett" polyvanadat ved behandling med egnede saltopplösninger kan også iakttas dersom det "lette" polyvanadats vanninnhold fjernes ved törking för behandlingen.

Det har videre vist seg at alkaliinnholdet lett lar seg fjerne ved hjelp av ioneutveksling fra en i det følgende som "tungt"polyvanadat betegnet utfellingsform. Dannelsen av dette er avhengig av forskjellige betingelser hvis optimum hver gang må fastslåes ved hjelp av forsök, men det er alltid av vesentlig betydning at utfellingen skjer fra en vanadatopplösning ved en temperatur over 70°C og innen pH-området 1,4-2,0. "Tungt" polyvanadat er mörkebrunt, sandaktig, krystallinsk og lett filtrer- og vaskbart. Det törravsugede "tunge" polyvanadats fuktighetsinnhold er mindre enn 55 %, som regel mindre enn 45 %. Alakaliinnholdet er under 7 %, som regel mellom 4, 5 og 6 %. En suspensjon av "tungt" polyvanadat i 0,1 n NaCl-opplösning avsetter seg raskt, og dets S.V. er mindre enn 8 og som regel mindre enn 2,5 cm^3/g törrsubstans.

Oppfinnelsen angår derfor en fremgangsmåte ved fremstilling av alkalifattig polyvanadat ved behandling av alkaliholdig polyvanadat med en ioneutvekslingsopplösning, og fremgangsmåten er særpreget ved at polyvanadat av den omtrentelige formel $NaH_3V_6O_{17}$ og med et sedimenteringsvolum av under 8, fortrinnsvis under 2,5 cm^3/g törrsubstans, omsettes med en utvekslingsopplösning inneholdende ioner av ett eller flere av grunnstoffene Mg, Ca, Sr, Ba, Ln, Sc, Y, Th, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd og Al og/eller ammoniumioner.

For ioneutveksling av "tungt" polyvanadat er utvekslingsopplösninger som er svakere enn 0,05 n ikke hensiktsmessige. Området mellom 0,3 n og 3 n er gunstig. Et ved oppvarmning, f.eks. til 110°C, törket "tungt" polyvanadat lar seg rense like lett ved ioneutveksling som nyutfelt "tungt" polyvanadat.

Ved reaksjonen går like mange ekvivalenter alkaliioner fra polyvanadatet over i opplösningen som utvekslingsioner, f.eks. ammoniumioner, går over i bunnfallet. Denne utveksling förer nemlig i varmeopplösninger raskt til en likevektstilstand og reaksjonsopphör. Likevel lar alkaliinnholdet i "tungt" polyvanadat seg betraktelig nedsette allerede ved en enkel omröring med varm ammoniumsaltopplösning. Således ble følgende virkning fastslått i forbindelse med et "tungt" polyvanadat med 4,9 % Na_2O og et S.V. av 2,0 cm^3/g og kloridopplösning av den angitte styrke:

0,5 n NH_4Cl-opplösning, f = 1,2, 0,8 % alkalioxyd i sluttproduktet
0,5 n " " , f = 1,6, 0,4 % " " "
0,1 n " " , f = 2,2, 0,15% " " "

(f= forholdet av gramekvivalenter ammoniumioner til gramekvivalenter alkalioxyd i polyvanadatet).

Denne betraktelige virkning kan forbedres ytterligere ved å fornye utvekslingsopplösningen. Dette kan gjennomföres ved avhelning eller avfiltrering og tilsetning av ny opplösning. Det foretrekkes imidlertid å fortrenge den brukte opplösning med ny opplösning. Denne får fortrinnsvis renne langsomt gjennom et ikke altfor tynt skikt av polyvanadat for derved å gi reaksjonsdeltagerne tilstrekkelig tid til utveksling. Imidlertid vil allerede vasking av utfellingen, f.eks. på et filter, före til önskede lave alkaliinnhold dersom bare vaskingen fortsettes i tilstrekkelig lang tid. Utnyttelsen av utvekslingsopplösningen blir i dette tilfelle imidlertid bare höy dersom opplösningen strömmer gjennom et tilstrekkelig langt lag av polyvanadat.

Eksempler

En suspensjon av nyutfelt polyvanadat i 0,1 n NaCl-opplösning med en temperatur av 70°C ble filtrert, og det dannet seg en 15 cm höy kake som ble vasket med en 70°C varm 1,0 n $CaCl_2$-opplösning og derpå med en like varm 0,05 n $CaCl_2$-opplösning. Av 1,0 n-opplösningen ble 1,2-gramekvivalenter Ca/gramekvivalent Na i polyvanadatet og av 0,05 n-opplösningen 0,1-gramekvivalent Ca gramekvivalent Na anvendt. Etter vaskingen ble bunnfallet avsuget inntil det var blitt tört, og både fuktigheten som vekttap ved 110°C og Na_2O-innholdet ble bestemt. Ved forsök nr. 1 ble "lett" og ved forsök nr. 2 "tungt" polyvanadat benyttet.

Forsök nr.	1	2
Anvendt polyvanadat S.V. cm^3/g	23	5
% H_2O (110°C)	85,6	49
% Na_2O (110°C)	9,5	4,9
Vasking med		
1 n $CaCl_2$ tid i minutter	222	15
0,05 n $CaCl_2$ " " "	510	10
Sluttprodukt		
% H_2O	83,2	45
% Na_2O	6,5	0,05

Den dårlige utvasking av det "lette" polyvanadat ga seg til kjenne ved den meget lange vasketid. Det "tunge" polyvanadat lot seg lett og hurtig vaske. Med det "lette" polyvanadat gikk Na_2O-innholdet ned fra 9,5 til 6,5 % og med det "tunge" polyvanadat fra 4,9 til 0,05 %. Ved å anvende ennu större skikttykkelse av bunnfallet ville det "lette" polyvanadat ganske snart ha blitt nærmest ufiltrerbart og ugjennomtrengelig for utvekslingsopplösningen.

Ved systematisk motströmsbevegelse av "tungt" polyvanadat og utvekslingsopplösning kunne samtidig polyvanadatets alkaliinnhold nedsettes og utvekslingsopplösningen vidtgående utnyttes.

Som nevnt ovenfor er allerede ammonium- og jernsalter blitt benyttet for utveksling av polyvanadatets alkaliinnhold. Det er imidlertid ikke blitt erkjent at det bare kan fåes et tilfredsstillende resultat i forbindelse med "tungt" polyvanadat. Det har nu vist seg at et stort antall ytterligere ioner er egnet for utveksling av alkaliinnholdet, som f.eks. ioner av grunnstoffene Mg, Ca, Sr, Ba, $Ln^{+)}$, Sc, Y, Th, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd og Al. Ved utvekslingen går også disse ioner inn i polyvanadatet istedenfor alkaliionene. Polyvanadatets alkaliinnhold blir erstattet med den ekvivalente mengde utvekslingsion, og utvekslingsproduktet vil etter oppvarmning foruten vanadiumpentoxyd også inneholde utvekslingsgrunnstoffer i form av oxyd. En slik innblanding kan av og til være nyttig. For eksempel er det fordelaktig med et innhold av CaO ved omdannelse av vanadiumpentoxyd til ferrovanadin da kalk i dette tilfelle likevel må tilsettes. CaO-holdig vanadiumpentoxyd har et noe lavere smeltepunkt enn rent V_2O_5, og det er meget godt egnet som metallurgisk utgangsmateriale. Ved opparbeidelsen av polyvanadatet til vanadiumpentoxyd er erstatningen av NH_4^+ med Ca^{2+} teknisk sett også fordelaktig.

+) Ln er grunnstoffer tilhörende de sjeldne jordmetaller.

For å kunne gjenvinne ammoniumet i det minste delvis som NH_3 må polyvanadatet oppvarmes i kostbare apparater og med stor arbeidsinnsats mens Ca^{2+} forblir i polyvanadatet som uten spesielle forholdsregler kan oppvarmes og smeltes. Kalsiumsalter er også vesentlig billigere enn ammoniumsalter. Istedenfor kalsiumsalter kan på samme måte aluminium- og magnesiumsalter med fordel anvendes. I andre tilfeller kan det også være fordelaktig å anvende ioner av tungmetaller, f.eks. av Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn og Cd.

Utveksling av alkali mot vanadiumioner med en valens under 5 er

av spesiell interesse da det ved bruk av disse ioner ikke innföres noen fremmedelementer i polyvanadatet som i dette tilfelle går over til rent vanadiumpentoxyd ved hjelp av en enkel oxyderende oppvarmning uten spesielle forholdsregler. Istedenfor opplösninger av vanadiumioner med lav valens kan også opplösninger anvendes som ved reaksjon med det polyvanadat som skal vaskes, vil danne slike ioner. Som eksempel på dette kan nevnes vasking med en sur sulfittopplösning i overensstemmelse med ligningen $V_2O_5 + SO_3'' + 4\ H^+ = 2\ VO^{++} + SO_4''$ $+ 2\ H_2O$, eller med en sur opplösning inneholdende et organisk reduksjonsmiddel, f.eks. i overensstemmelse med ligningen $V_2O_5 + C_2H_5OH +$ $4\ H^+ = 2\ VO^{++} + CH_3CHO + 3\ H_2O$.

For å bestemme utvekslingsvirkningen til de enkelte ioner ble "tungt" polyvanadat (med 44 % fuktighet, 5,3 % Na_2O og S.V. = 2,1) i en forsöksserie (a) omrört med en 0,5 n-opplösning av saltet i 15 minutter ved 70°C, og det 2 cm tykke bunnfall ble etter frafiltrering av opplösningen vasket ved 70°C med en 0,05 n-opplösning av det samme salt. I en annen forsöksserie (b) ble det samme polyvanadat suspendert i en 0,1 n NaCl-opplösning, filtrert og det 2 cm tykke bunnfall vasket ved 70°C med en 0,5 n-opplösning av saltet. Vasketiden var 15 minutter. Derpå ble det ettervasket i ytterligere 15 minutter med en 0,05 n-opplösning av det samme salt. Ved hver av disse forsöksserier ble fra 0,5 n-opplösningen 1,45 ganger og fra 0,05 n-opplösningen 0,05 ganger den for utveksling av det tilsatte alkali stökiometrisk nödvendige mengde anvendt. Na_2O-innholdet i det vaskede og törkede bunnfall ble fastslått. Resultatene er gjengitt i den etterfölgende tabell. Det vil også fremgå av denne at Na_2O-innholdet avtok i betraktelig grad ved omröringen, men at fortrengningen av den omsatte opplösning ved utvaskning i de fleste tilfeller nesten fullstendig fjernet alkaliinnholdet, se tabellen, spalte b.

	Forsöksserie	
	a Omröring	b Fortrengning
Utvekslingssalt	% Na_2O i Sluttprodukt	
Ubehandlet	5,3	5,3
$MgCl_2$	1,2	<0,05
$CaCl_2$	1,3	<0,03
$SrCl_2$	1,2	<0,03
$Ba(NO_3)_2$	1,2	<0,02
$LnCl_3$+	0,45	<0,02
$Sc(NO_3)_3$	0,61	<0,05
YCl_3	0,41	<0,03
$Th(NO_3)_4$	0,7	0,22
$ZrOCl_2$	1,7[1)]	1,0[1)]
$HfOCl_2$	2,0[1)]	1,1[1)]
VCl_3	1,5	0,15
$CrCl_3$	0,9	0,02
$MnSO_4$	1,6	<0,05
$Fe(NO_3)_3$	1,66	<0,05
$CoSO_4$	1,15	<0,03
$NiCl_2$	1,4	0,03
$Cu(ClO_4)_2$	2,2	0,07
$ZnCl_2$	2,2	<0,03
$Cd(NO_3)_2$	1,9	<0,05
$Al(NO_3)_3$	1,44	<0,03
NH_4Cl	0,7	<0,02

+) Ln = Blanding av sjeldne jordmetaller

1) tungt filtrerbart

Foreliggende fremgangsmåte er særpreget ved sin enkelhet og nærmest fullkomne utnyttelse av utvekslingsopplösningen, og den muliggjör en praktisk talt fullstendig fjerning av alkaliinnholdet i polyvanadatet.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av alkalifattig polyvanadat ved behandling av alkaliholdig polyvanadat med en ioneutvekslingsopplösning, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyvanadat av den omtrentelige formel $NaH_3V_6O_{17}$ og med et sedimenteringsvolum av under 8, fortrinnsvis under 2,5 cm^3/g törrsubstans, omsettes med en utvekslingsopplösning inneholdende ioner av ett eller flere av grunnstoffene Mg, Ca, Sr, Ba, Ln, Sc, Y, Th, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd og Al og/eller ammoniumioner.

2. Fremgangsmåte ifölge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at utvekslingsopplösningen i reaksjonsrommet satsvis eller kontinuerlig erstattes med ny utvekslingsopplösning inntil det önskede alkaliinnhold i polyvanadatet er blitt nådd.

3. Fremgangsmåte ifölge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en utvekslingsopplösning med en konsentrasjon större enn 0,05 n, fortrinnsvis med en konsentrasjon av 0,3-3 n.

4. Fremgangsmåte ifölge krav 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det benyttes en innvirkningstemperatur over 20°C, fortrinnsvis over 50°C.

5. Fremgangsmåte ifölge krav 1 - 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som utvekslingsioner anvendes ioner av jordalkalimetallene og/eller aluminium.

6. Fremgangsmåte ifölge krav 1 - 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som utvekslingsioner anvendes vanadiumioner med en lavere valens enn 5.

Anförte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2.551.733 (23/140)